

Asymmetrische Cyanformazyle und deren Metallkomplexe

Verkürzte Fassung der
INAUGURALDISSERTATION
zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von
HERBERT ZIEGLER
aus Innsbruck (Österreich)

Innsbruck, 1950

DRUCK FELIZIAN RAUCH INNSBRUCK

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der
Herren Professoren Dr. R. Wizinger und Dr. H. Erlenmeyer
Basel, den 7. März 1950.

Prof. Dr. R. Wizinger
Dekan

Herrn Herbert Ziegler wurde von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 7. März 1950 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel

ASYMMETRISCHE CYANFORMAZYLE UND DEREN
METALLKOMPLEXE

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Institut für Farbenchemie der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

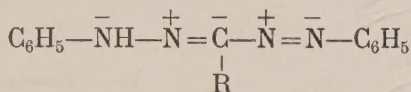


In der Klasse der Cyanformazyle sind bisher nur symmetrisch gebaute Vertreter bekannt. Hier soll von asymmetrischen Cyanformazylen berichtet werden, und zwar von solchen, deren endständige Phenyle in ortho-, bezw. ortho-ortho'-Stellung zum Formazanskelett Gruppen tragen, die mit Metallionen Komplexbildung ermöglichen.

Zunächst erfolge eine Übersicht der untersuchten Cyanformazyle mit Angabe ihrer Lösungsfarben und Absorptionsmaxima (in Alkohol, bezw. destilliertem Wasser):

2-Carboxycyanformazol	448 mμ	Orangerot
2-Carboxy-4'-nitrocyanformazol	494 "	"
2-Carboxy-4'-sulfoformazol	453 "	"
2-Carboxy-N'-(4'-sulfonaphthyl)-cyanformazol	494 "	"
2-Oxysulfoformazol	480 "	"
2-Oxy-N'-(4'-sulfonaphthyl)-cyanformazol	506 "	Violettrot
2-Oxy-2'-carboxycyanformazol	470 "	Orangerot

Es ist eine allgemein beobachtete Erscheinung, daß bei Einführung eines azidifizierenden Substituenten an einem negativ induzierten Atom Farbaufhellung eintritt und umgekehrt bei Einführung einer basizitätsverstärkenden Gruppe Farbvertiefung. (cf. R. Wizinger, Die chemische und optische Wirkung ionoider Atome, J. pr. 157, 129.) In einem Formazol ist nun das meso-Kohlenstoffatom negativ induziert:



Demnach tritt Farbaufhellung ein, wenn R eine azidifizierende Gruppe ist, z. B. die Cyangruppe. Die Substitution des meso-Phenyls durch die Cyangruppe in 2-Carboxyformazolbenzol verschiebt das Absorptionsmaximum von 480 mμ nach 448 mμ. Der Farbrückgang beträgt also 32 mμ.

Die Einführung einer Nitrogruppe in einem der beiden endständigen Phenyle in p-Stellung zum Formazanskelett ruft eine relativ starke Farbvertiefung hervor: Das Absorptionsmaximum von 2-Carboxycyanformazol liegt bei 448 mμ, das von 2-Carboxy-4'-nitrocyanformazol bei 494 mμ. Die Bathochromie beträgt 46 mμ. Diese Erscheinung ist parallel zur Tatsache, daß Azokörper aus diazotiertem p-Nitranilin durchwegs tieferfarbig sind als solche aus diazotiertem Anilin.

Die Einführung einer ortho-ständigen Hydroxylgruppe in einem endständigen Phenyl verschiebt das Absorptionsmaximum ebenfalls nach längeren Wellen: Gegenüber dem Absorptionsmaximum von 2-Carboxycyanformazol (448 mμ) ist jenes von 2-Oxy-2'-carboxycyanformazol (470 mμ) um 22 mμ längerwellig.

Dem an die Seite zu stellen sind auch folgende zwei Vergleichspaare, in denen die ortho-ständige Carboxylgruppe, die nur wenig farbwirksam ist, durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird:

2-Carboxy-4'-sulfoformazol	453 mμ
2-Oxy-4'-sulfoformazol	480 "
Bathochromer Effekt	27 "
2-Carboxy-N'-(4'-sulfonaphthyl)-cyanformazol	494 mμ
2-Oxy-N'-(4'-sulfonaphthyl)-cyanformazol	506 "
Bathochromer Effekt	12 "

Der Ersatz eines endständigen Phenyls durch den Naphtalinrest wirkt farbvertiefend:

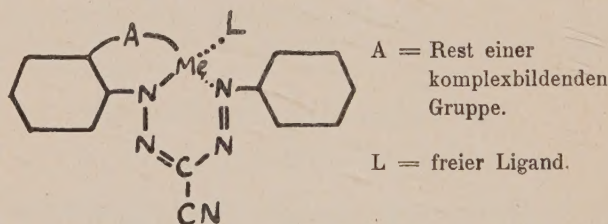
2-Carboxy-4'-sulfoformazyl	453 mp
2-Carboxy-N'-(4'-sulfonaphtyl)-cyanformazyl	494 "
Bathochromer Effekt	41 "
2 Oxy-4'-sulfoformazyl	480 mp
2-Oxy-N'-(4'-sulfonaphtyl)-cyanformazyl	506 "
Bathochromer Effekt	26 "

Als Parallele aus der Klasse der Azofarbstoffe sei das Vergleichspaar Orange II und Echtrot A genannt.

Es läßt sich allgemein sagen, daß für die Reihe der Formazyle in Übereinstimmung mit ihrem Charakter als Azomethinazokörper dieselben Gesetzmäßigkeiten gelten wie für die Reihe der Azobenzolderivate.

Von den angeführten Formazylgrundkörpern wurden die Kupfer-, Nickel- und Kobaltkomplexe dargestellt.

In diesen Komplexen betätigen Kupfer und Nickel die Koordinationszahl 4. Es kommt ihnen folgende gemeinsame Struktur zu:



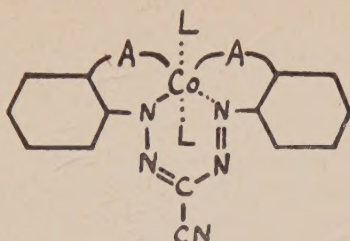
Beim Kupfer- und Nickelkomplex des 2-Oxy-2'-carboxycyanformazyls bleibt die Frage offen, ob die zweite ortho-ständige komplexbildende Gruppe unter Ausbildung eines tricyclischen Systems ebenfalls an das Metallatom gebunden ist und das Pyridin als Pyridiniumion vorliegt, oder ob das Pyridin wie gewöhnlich als Ligand am Metallatom sitzt.

Im Gegensatz hierzu bilden Formazyle mit meso-Phenyl und einer ortho-ständigen Hydroxyl- oder Carboxylgruppe Kupfer- und Nickelkomplexe mit der Koordinationszahl 3, desgleichen jene mit meso-ständiger Cyangruppe und zwei ortho-ständigen Carboxylgruppen.

Die Ausfüllung der koordinativen Lücke (in Pyridin, Äthylamin u. ä.) führt bei den Nickelkomplexen mit meso-Phenyl zu einem Farbrückgang von Grün nach Violett bis Blau, bei denjenigen mit meso-ständiger Cyangruppe und zwei ortho-ständigen Carboxylgruppen zu einem Farbrückgang von Grün nach Blau-rot. (cf. V. Biro, Komplexe der Formazylreihe, Diss. Univ. Zürich 1945.) Dieser Farbwechsel und die für die Komplexe mit koordinativ dreiwertigem Nickel charakteristische grüne Lösungsfarbe wurde bei den hier untersuchten Nickelkomplexen unter gewöhnlichen Versuchsbedingungen nicht beobachtet.

Offensichtlich begünstigt die meso-ständige Cyangruppe durch ihren elektronensaugenden Einfluß auf das Metallatom sowohl in den Kupfer- wie in den Nickelkomplexen die Ausfüllung der vierten Koordinationsstelle durch Anlage eines nucleophilen Liganden.

Die Kobaltkomplexe sind gleich strukturiert wie die Kupfer- und Nickelkomplexe. Eine Ausnahme macht der Kobaltkomplex des 2-Oxy-2'-carboxycyanformazyls. In ihm ist das Kobalt elektrochemisch dreiwertig (trotz Verwendung von zweiwertigem Kobalt) und koordinativ sechswertig. Es bildet mit dem Formazylkörper einen tricyclischen Komplex und trägt zwei freie Liganden:



Dieser Komplex ist ungewöhnlich säurestabil und fällt durch die Gestalt seines Absorptionsspektrums wie durch seine Farbtiefe (Maximum bei 635 mμ) auf.

Vor einer näheren Besprechung der Beziehung zwischen Konstitution und Farbe bei den Metallkomplexen soll eine Übersicht ihrer Absorptionsmaxima und Lösungsfarben folgen:

	Kupfer	Nickel	Kobalt
2-Carboxy-cyanformazyl	Violettrosa 512 mμ ¹⁾	Violettrot 501 mμ ²⁾	Grauviolett 518 mμ ²⁾
2-Carboxy-4'-nitro-cyanformazyl	Rosarot 514 mμ ³⁾	Braunrot 523 mμ ¹⁾	Blaugrau 530 mμ ³⁾
2-Carboxy-4'-sulfo-cyanformazyl	Violettrosa 491 mμ ⁴⁾	Braunrot 496 mμ ⁴⁾	Violett 517 mμ ²⁾
2-Carboxy-N'-(4'-sulfonaphthyl)-cyanformazyl	Blau 620 mμ ⁴⁾	Violettblau 583 mμ ²⁾	Blaugrün 635 mμ ²⁾
2-Oxy-4'-sulfo-cyanformazyl	Violett 544 mμ ⁴⁾	Violett 536 mμ ²⁾	Violett 547 mμ ⁵⁾
2-Oxy-N'-(4'-sulfonaphthyl)-cyanformazyl	Violett 532 mμ ⁴⁾	Violettrot 524 mμ ²⁾	Violett 543 mμ ²⁾
2-Oxy-2'-carboxy-cyanformazyl	Violett 570 mμ ³⁾	Violett 562 mμ ²⁾	Grünl. blau 635 mμ ²⁾

Die Metallkomplexe sind tieferfarbig als die Grundkörper. Die Kupfer- und Nickelkomplexe absorbieren bei ähnlichen Wellenlängen, die Kobaltkomplexe besitzen durchwegs die längstwelligen Absorptionsmaxima.

Der Ersatz des meso-Phenyls durch die Cyangruppe wirkt stark hypsochrom:

	Kupfer	Nickel	Kobalt
2-Oxy-2'-carboxyformazybenzol . .	630 mμ	ca. 700 mμ	ca. 700 mμ
2-Oxy-2'-carboxycyanformazyl . . .	570 „	562 „	635 mμ
Hypsochromer Effekt	60 „	ca. 140 „	ca. 65 mμ

Die Einführung einer p-ständigen Nitrogruppe im unsubstituierten Phenyl der 2-Carboxycyanformazykomplexe wirkt bathochrom:

¹⁾ in Chloroform. ²⁾ in Pyridin. ³⁾ in Aceton. ⁴⁾ in Wasser. ⁵⁾ in Pyridin mit etwas Wasser.

	Kupfer	Nickel	Kobalt
2-Carboxycyanformazyl	512 m μ	501 m μ	518 m μ
2-Carboxy-4'-nitrocyanformazyl ..	514 "	523 "	530 "
Bathochromer Effekt	2 "	22 "	12 "

Der Ersatz der Carboxylgruppe durch eine Hydroxylgruppe in den 2-Carboxy-4'-sulfo cyanformazylkomplexen wirkt bathochrom:

	Kupfer	Nickel	Kobalt
2-Carboxy-4'-sulfo cyanformazyl...	491 m μ	496 m μ	517 m μ
2-Oxy-4'-sulfo cyanformazyl	544 "	536 "	547 "
Bathochromer Effekt	53 "	40 "	30 "

In den 2-Carboxy-N'-(4'-sulfonaphtyl)-cyanformazylkomplexen hingegen wirkt der Ersatz der Carboxylgruppe durch die Hydroxylgruppe hypsochrom — entgegen der Beobachtung beim Grundkörper. Für diese merkwürdige Erscheinung kann gegenwärtig noch keine sichere Erklärung gegeben werden.

	Kupfer	Nickel	Kobalt
2-Carboxy-N'-(4'-sulfonaphtyl)-cyanformazyl	620 m μ	583 m μ	635 m μ
2-Oxy-N'-(4'-sulfonaphtyl)-cyanformazyl	532 "	524 "	543 "
Hypsochromer Effekt	88 "	59 "	92 "

Der Ersatz des an der Komplexbildung unbeteiligten endständigen Phenyls durch den Naphtalinrest kann sowohl bathochrom — analog den Grundkörpern — als auch hypsochrom wirken; auch diese Anomalität kann vorderhand noch nicht erklärt werden.

	Kupfer	Nickel	Kobalt
2-Carboxy-4'-sulfo cyanformazyl ..	491 m μ	496 m μ	517 m μ
2-Carboxy-N'-(4'-sulfonaphtyl)-...	620 "	583 "	635 "
Bathochromer Effekt	129 "	87 "	118 "
2-Oxy-4'-sulfo cyanformazyl	544 m μ	536 m μ	547 m μ
2-Oxy-N'-(4'-sulfonaphtyl)-cyanformazyl	532 "	524 "	543 "
Hypsochromer Effekt	12 "	12 "	4 "

Die Einführung einer ortho-ständigen Hydroxylgruppe im unsubstituierten Phenyl der 2-Carboxycyanformazylkomplexe wirkt bathochrom:

	Kupfer	Nickel	Kobalt
2-Carboxycyanformazyl	512 m μ	501 m μ	518 m μ
2-Oxy-2'-carboxycyanformazyl ...	570 "	562 "	635 "
Bathochromer Effekt	58 "	61 "	117 "

Der tricyclische Kobaltkomplex des 2-Oxy-2'-carboxycyanformazyls besitzt ein ungewöhnlich langwelliges Maximum; er läßt sich nicht ohne weiteres mit den bicyclischen Komplexen vergleichen.

Die Säurestabilität der untersuchten Metallkomplexe ist sehr unterschiedlich. Die Kobaltkomplexe sind durchwegs am säurestabilsten: Sie werden weder von kaltem oder kochendem Eisessig noch von kalter 10%iger Schwefelsäure aufgespalten. Manche von ihnen werden sogar von konzentrierter Schwefelsäure erst in der Siedehitze zerstört.

Die Kupfer- und Nickelkomplexe mit einer ortho-ständigen komplexbildenden Gruppe werden teilweise schon von kaltem, teilweise erst von heißem Eisessig aufgespalten. Durch Einführung einer Carboxylgruppe in ortho'-Stellung hingegen wird die Säurestabilität auch der Kupfer- und Nickelkomplexe sehr erheblich gesteigert; die Komplexe des 2-Oxy-2'-carboxycyanformazyls sind gegen kochenden Eisessig völlig beständig. Es tritt hier dieselbe Erscheinung auf wie beim Übergang des 2-Carboxyformazylbenzols zum 2,2'-Dicarboxyformazylbenzol: Die Kupfer- und Nickelkomplexe des ersteren sind gegen Eisessig empfindlich, die des letzteren bilden sich sogar in heißem Eisessig.

Experimenteller Teil.

I. 2-Carboxycyanformazyl und seine Komplexe.

1. *Carboxyphenylhydrazoncyanessigsäureäthylester*: Darstellung nach Fr. Krückeberg (Über die Einwirkung von Diazobenzolchlorid und seinen Homologen auf Cyanessigäthylester, J. pr. 49, 321.)

2. *Formazylgrundkörper*: 20 g 2-Carboxyphenylhydrazoncyanessigester werden in 350 cc Methylalkohol aufgeschlämmt, durch Zusatz von 80 g Natriumhydroxyd in 2,3 l Wasser in Lösung gebracht und bei 0° mit der äquivalenten Menge diazotiertem Anilin gekuppelt. Nach einem Tag Stehen wird die filtrierte tiefrote Lösung mit Essigsäure angesäuert, worauf das Formazyl ausfällt. Es wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Die Rohausbeute beträgt 17,6 g (79,7% d. Th.). Nach Umkristallisation aus Methylalkohol mit 5–10% Ameisensäure oder aus Eisessig werden rubinrote Nadeln erhalten, die bei 221° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 12,6 g (57,1% d. Th.).

Analysenergebnis:	Ber.	61,43 % C	3,78 % H	23,88 % N
$C_{15}H_{11}O_2N_5$	Gef.	61,28 %	3,77 %	23,80 %

Gut löslich in Natronlauge, Ammoniak, Eisessig, Methylalkohol, Äthylalkohol und Pyridin. Wenig in Äther, Chloroform und Benzol. Unlöslich in Wasser und Petroläther.

In konzentrierter Schwefelsäure blaue Halochromie.¹⁾

3. *Kupferkomplex*: 1 g Formazyl wird in 75 cc Äthylalkohol gelöst, mit der äquivalenten Menge Cu (OCO.CH₃). H₂O und einigen Tropfen Eisessig in 25 cc Wasser versetzt und eine halbe Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird der ausgeschiedene Komplex abgesaugt und mit heißem Wasser gewaschen. Ausbeute 1,1 g. Er wird in 20 cc Pyridin gelöst, nach Filtrieren durch Zusatz von 200 cc heißem Wasser in der Siedehitze wieder ausgefällt. Es werden bronzeglänzende Blättchen erhalten.

Analysenergebnis:	Ber.	55,33 % C	3,25 % H	19,38 % N
$C_{15}H_9O_2N_5Cu.C_5H_5N$	Gef.	54,93 %	3,20 %	19,63 %

Gut löslich in Ammoniak und Pyridin. Mäßig in Methylalkohol, Äthylalkohol und Chloroform. Sehr wenig in Äther und Benzol. Unlöslich in Wasser und Petroläther.¹⁾

Kalter Eisessig spaltet den Komplex innerhalb einiger Stunden auf. In heißem Eisessig erfolgt die Spaltung in wenigen Augenblicken.

4. *Nickelkomplex*: Darstellung aus Grundkörper und äquivalenter Menge Ni (OBO.CH₃). 4H₂O und Reinigung nach I. 3). Braunschwarzes Kristallpulver von bronzem Oberflächenglanz.

Analysenergebnis:	Ber.	19,60 % N	13,68 % Ni.
$C_{15}H_9O_2N_5Ni.C_5H_5N$	Gef.	19,70 %	13,67 %

Gut löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Chloroform und Pyridin. Mäßig in Benzol. Sehr wenig in Äther. Unlöslich in Wasser und Petroläther.

Der Komplex zerfällt in kaltem Eisessig nach einigen Minuten.

¹⁾ Lösungsfarben und Absorptionsmaxima siehe im theoretischen Teil auf Seite 3 und 5.

5. *Kobaltkomplex*: 1 g Formazyl in 100 cc Ammoniak und 50 cc Wasser und die äquivalente Menge Co (OCO.CH₃). 4 H₂O in 70 cc Ammoniak und 40 cc Wasser werden vereinigt und eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird der dunkel gefärbte Komplex abgesaugt und mit heißem Wasser gewaschen. Ausbeute 1,09 g. Er wird wie der Kupferkomplex aus 45 cc Pyridin mit 200 cc Wasser umgefällt und in Form violettschimmernder schwarzer Kristallblättchen erhalten.

Analysenergebnis:	Ber. 13,74 % Co.
C ₁₅ H ₉ O ₂ N ₅ Co.C ₅ H ₅ N	Gef. 13,73 %

Gut löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Chloroform und Pyridin. Sehr wenig in Benzol. Unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther.

Gegen Eisessig ist der Komplex stabil. Von 10 % iger heißer Schwefelsäure wird er gespalten.

II. 2-Carboxy-4'-nitrocyanoformazyl und seine Komplexe.

1. *Grundkörper*: Darstellung analog I. 2) aus 15 g 2-Carboxyphenylhydrazoncyanessigester und der äquivalenten Menge diazotiertem p-Nitranilin. Ausbeute 15,5 g (80 % d. Th.). Durch Umkristallisation aus Eisessig werden bronzefarbene seidengänzende verfilzte Nadelkristalle erhalten, die bei 235—236° schmelzen. Reinausbeute 11,8 g (60,9 % d. Th.).

Analysenergebnis:	Ber. 24,86 % N
C ₁₅ H ₁₀ O ₄ N ₆	Gef. 24,92 %

Gut löslich in Natronlauge, Ammoniak, Methylalkohol, Äthylalkohol und Pyridin. Sehr wenig in Äther und Chloroform. Unlöslich in Wasser und Petroläther.

In konzentrierter Schwefelsäure violette Halochromie.

2. *Kupferkomplex*: Darstellung nach I. 3). Durch Umfällung aus 60 cc Pyridin-Alkohol (1:1) mit 200 cc Wasser werden bronzeschimmernde dunkle Kristalle erhalten.

Analysenergebnis:	Ber. 50,13 % C	2,74 %
C ₁₅ H ₈ O ₄ N ₆ Cu.C ₅ H ₅ N	Gef. 49,95 %	2,68 %

Gut löslich in Ammoniak und Pyridin. Mäßig in Methylalkohol und Äthylalkohol. Unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther.

In kaltem Eisessig erfolgt nach einigen Stunden Aufspaltung.

3. *Nickelkomplex*: Darstellung nach I. 4). Der Alkohol wird weitgehend wegdestilliert. Die Umfällung erfolgt aus 40 cc Pyridin-Alkohol (1:1) mit 150 cc Wasser. Es wird ein dunkles Kristallpulver erhalten.

Analysenergebnis:	Ber. 12,38 % Ni.
C ₁₅ H ₈ O ₄ N ₆ Ni.C ₅ H ₅ N	Gef. 12,25 %

Gut löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol und Chloroform. Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Petroläther.

Von kaltem Eisessig wird der Komplex alsbald gespalten.

4. *Kobaltkomplex*: Darstellung und Reinigung nach I. 5). Grünlich schimmernde schwarze Kristalle.

Analysenergebnis:	Ber. 12,43 % Co
C ₁₅ H ₈ O ₄ N ₆ Co.C ₅ H ₅ N	Gef. 12,45 %

Mäßig löslich in Pyridin. Fast unlöslich in Aceton. Unlöslich in Wasser und in allen anderen üblichen organischen Lösungsmitteln.

Der Komplex ist alkaliempfindlich. Gegen kalte konzentrierte Schwefelsäure ist er stabil, in der Hitze wird er von ihr nach zirka einer Minute gespalten.

III. 2-Carboxy-4'-sulfoxyanoformazyl.

Darstellung nach I. 2) aus 15 g Carboxyphenylhydrazoncyanessigester und diazotierter Sulfanilsäure. Die Reaktionslösung wird auf ein Viertel eingeeengt, filtriert und mit Ameisensäure angesäuert. Ausbeute 15,9 g (70,5 % d. Th.). Durch Umkristallisation aus Methylalkohol und Chloroform (1:1) werden rote Nadeln erhalten.

Analysenergebnis:	Ber.	40,94 % C	3,46 % H	15,92 % N
$C_{15}H_{10}O_5N_3Na \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$	Gef.	41,07 %	3,57 %	16,24 %

Gut löslich in Wasser, Ammoniak, Natronlauge und Pyridin. Wenig in Methylalkohol und Äthylalkohol, Unlöslich in den meisten üblichen organischen Lösungsmitteln.
In konzentrierter Schwefelsäure violette Halochromie.

IV. 2-Carboxy-N'-(4'-sulphonaphtyl)-cyanformazyl.

Darstellung analog I. 2) mit der äquivalenten Menge diazotierter Naphtionsäure. Die Reaktionslösung wird auf ein Viertel eingengt, filtriert und mit Salzsäure angesäuert. Zur Weiterverarbeitung wird das Formazyl aus heißer, wässriger Lösung mit 30 % iger Salzsäure umgefällt. Für Analysenzwecke ist eine Umfällung aus Eisessig vorzuziehen.

Analysenergebnis:	Ber.	47,39 % C	3,35 % H
$C_{19}H_{12}O_5N_3SNa \cdot 2H_2O$	Gef.	47,25 %	3,34 %

Gut löslich in Wasser, Natronlauge, Ammoniak und Pyridin. Mäßig in Methylalkohol und Äthylalkohol. Sehr wenig in Eisessig. Unlöslich in allen anderen organischen Lösungsmitteln.
In konz. Schwefelsäure blaue Halochromie.

V. 2-Oxy-4'-sulfocyanformazyl.

1. 4-Sulfophenylhydrazoncyanessigsäureäthylester: 11,3 g (0,1 Mol) Cyanessigsäureäthylester werden mit 60 cc Alkohol verdünnt, mit einer Lösung von 12 g Natriumacetat in 120 cc 50 % igem Alkohol versetzt und unter Eiskühlung mit der äquivalenten Menge diazotierter Sulfanilsäure gekuppelt. Auf Zusatz von konzentrierter Soda- oder Natriumacetatlösung scheiden sich die gelben Kristallnadeln des Kupplungsproduktes aus. Ausbeute 27 g (84,7 % d. Th.). Zur Reinigung wird der Ester aus heißem Wasser unter Zusatz von Natriumacetat umkristallisiert und mit Alkohol gewaschen.

Analysenergebnis:	Ber.	13,17 % N
$C_{11}H_{10}O_5N_3SNa$	Gef.	13,27 %

Gut löslich in Natronlauge und Wasser mit gelber Farbe. Mäßig in Alkohol. Unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther.

2. 2-Oxy-4'-sulfocyanformazyl: 23,93 g (0,075 Mol) Natriumsalz des 4-Sulfophenylhydrazoncyanessigesters werden in einer Lösung von 70 g Natriumhydroxyd in 800 cc Wasser aufgelöst und in der üblichen Weise mit der äquivalenten Menge diazotiertem o-Aminophenol gekuppelt. Das Formazyl wird mit Ameisensäure ausgefällt. Ausbeute 19 g (69,1 % d. Th.). Es wird aus Wasser umkristallisiert. (Für die Analyse wurde das wasserunlösliche Bariumsalz dargestellt.)

Analysenergebnis:	Ber.	16,96 % N	16,63 % Ba
$C_{23}H_{20}O_5N_3S_2Ba$	Gef.	16,87 %	16,42 %

Das Natriumsalz ist in Wasser, Natronlauge und Ammoniak gut löslich, in organischen Lösungsmitteln wenig oder nicht. Das Bariumsalz löst sich nur in Natronlauge und Ammoniak gut.
In konz. Schwefelsäure blaue Halochromie.

VI. 2-Oxy-N'-(4'-sulfonaphtyl)-cyanformazyl.

1. 4-Sulfonaphtylphenylhydrazoncyanessigsäureäthylester: Darstellung analog V. 1) aus Cyanessigsäureäthylester und diazotierter Naphtionsäure. Die Ausbeute ist quantitativ. Der Ester wird aus Wasser umkristallisiert und in Form orangegelber Kristallnadeln erhalten.

Analysenergebnis:	Ber.	11,33 % N
$C_{15}H_{12}O_5N_3SNa$	Gef.	11,20 %

Mit gelber Farbe gut löslich in Natronlauge, Wasser, Pyridin und Eisessig. Mäßig in Alkohol. Unlöslich in den anderen üblichen organischen Lösungsmitteln.

2. 2-Oxy-N'-(4'-sulfonaphtyl)-cyanformazyl: Darstellung analog V. 2) aus 4-Sulfonaphtylhydrazoncyanessigester und diazotiertem o-Aminophenol. Ausbeute 70,3 % d. Th. Das Formazyl

läßt sich aus Wasser umkristallisieren. (Für die Analyse wurde es in das schwerlösliche Bariumsalz übergeführt.)

Analysenergebnis:	Ber. 14,83 % Ba
$C_{36}H_{24}O_8N_{10}S_2Ba$	Gef. 14,60 %

Ähnliche Löslichkeitseigenschaften wie V. 2).
In konz. Schwefelsäure blaugüne Halochromie.

VII. Die Metallkomplexe der Formazyle mit einer Sulfogruppe.

Die Metallkomplexe der Formazyle mit Sulfogruppen werden am elegantesten durch Kochen der äquivalenten Mengen Formazyl und Metallkarbonat in Wasser dargestellt. Die Reaktionslösung wird nach einigen Stunden dekantiert, filtriert und zur völligen Trockne eingengt. Der Rückstand wird mit einem Lösungsmittel, in dem der Grundkörper besser löslich ist, als der Komplex, ausgewaschen.

Die Komplexe werden als dunkle Pulver erhalten. Sie sind in Wasser, Natronlauge und Ammoniak löslich, in organischen Lösungsmitteln wenig oder nicht löslich.

VIII. 2-Oxy-2'-carboxycyanformazyl und seine Komplexe.

1. *Grundkörper*: Darstellung analog I. 2) aus 2-Carboxyphenylhydrazoncyanessigester und diazotiertem o-Aminophenol. Ausbeute 42 %. Durch Umkristallisieren aus 3 Teilen Dioxan und 1 Teil Wasser werden rubinrote Nadeln erhalten, die bei 216° schmelzen.

Analysenergebnis;	Ber. 22,65 % N
$C_{15}H_{11}O_3N_5$	Gef. 22,58 %

Gut löslich in Natronlauge, Ammoniak, Eisessig, Methylalkohol, Äthylalkohol und Pyridin. Sehr wenig in Äther, Chloroform und Benzol. Unlöslich in Wasser und Petroläther.

In konz. Schwefelsäure grünlich blaue Halochromie.

2. *Kupferkomplex*: Darstellung nach I. 3). Das Volumen wird auf die Hälfte eingengt. Der Komplex wird aus Alkohol-Pyridin (1:2) mit Wasser umgefällt; schwarzviolett Pulver.

Analysenergebnis:	Ber. 51,53 % C	3,03 % H
$C_{15}H_9O_3N_5Cu.C_5H_5N$	Gef. 51,71 %	3,12 %

Gut löslich in Pyridin. Mäßig in Methyl- und Äthylalkohol. Unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther.

Der Komplex ist so stabil, daß er sich in Eisessig aus den Komponenten bildet. Die Lösungsfarbe ist sehr intensiv.

3. *Nickelkomplex*: Darstellung nach II. 3). Der Komplex wird aus Pyridin umkristallisiert und als schwarzviolett Pulver erhalten.

Analysenergebnis:	Ber. 13,18 % Ni
$C_{15}H_9O_3N_5Ni.C_5H_5N$	Gef. 13,07 %

Gut löslich in Pyridin. Wenig in Ammoniak, Eisessig, Methylalkohol, Äthylalkohol und Chloroform. Unlöslich in Wasser und Petroläther. Der Komplex ist noch stabiler als der vorangehende Kupferkomplex.

4. *Kobaltkomplex*: Darstellung analog I. 3). Die Lösung wird eine Stunde gekocht und stark eingengt. Die violettschwarzen Kristalle werden aus Pyridin-Alkohol (1:1) mit Wasser umgefällt.

Analysenergebnis:	Ber. 11,26 % Co.
$C_{15}H_9O_3N_5Co.2C_5H_5N$	Gef. 11,28 %

Am besten löslich in Eisessig, Methylalkohol und Pyridin. Mäßig in Ammoniak und Äthylalkohol. Unlöslich in Wasser und Petroläther.

Die Lösungsfarbe ist außerordentlich intensiv. Der Komplex ist noch etwas stabiler als der vorerwähnte Nickelkomplex.

Curriculum vitae.

Am 2. April 1916 wurde ich, Herbert Ziegler, als Sohn von Hofrat Doktor Josef Ziegler, Rat beim Oberlandesgericht Innsbruck, und Maria Ziegler, geb. Seeber, in Innsbruck geboren. Ich bin österreichischer Staatsbürger und katholischer Konfession.

Nach fünf Jahren Volksschule besuchte ich von 1927 an das humanistische Bundesgymnasium in Innsbruck, welches ich 1935 mit der Reifeprüfung abschloß. Hierauf studierte ich bis 1938 an der Universität Innsbruck und anschließend bis 1940 an der Faculté de Philosophie in Jersey, C. I., England, Philosophie. 1941 begann ich an der Technischen Hochschule München mein Chemiestudium und setzte es im Sommersemester 1941 an der Universität Posen fort. Hierauf wurde ich zur Deutschen Wehrmacht einberufen und war bis Kriegsende Soldat. Im Herbst 1945 nahm ich das Chemiestudium an der Universität Innsbruck wieder auf. Am 17. November 1945 schloß ich mit Fräulein Ilse Krebs die Ehe. Anfangs 1946 setzte ich das Studium an der Universität Fribourg in der Schweiz fort. Von 1946 bis zum Wintersemester 1947—48 studierte ich an der Universität Zürich, wo ich auch die vorgeschriebenen Vorexamina ablegte. Anschließend begann ich am Institut für Farbenchemie der Universität Basel die vorliegende Dissertation, die ich anfangs dieses Jahres abschloß.

